

PCT/JP03/15961

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

12.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 0 月 2 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 3 6 0 7 1 9
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 6 0 7 1 9]

出 願 人
Applicant(s): 財団法人大阪産業振興機構

RECEIVED	
06 FEB 2004	
WIPO	PCT

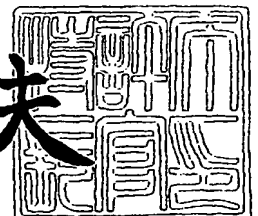
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 1 2 6 7 2

【書類名】 特許願
【整理番号】 189545
【提出日】 平成15年10月21日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B82B 1/00
B82B 3/00

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県芦屋市東芦屋町 25-36
【氏名】 山中 伸介

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府箕面市小野原東 2-2-25 フランクビル 302号室
【氏名】 濱口 豪

【発明者】
【住所又は居所】 京都府京都市上京区中立売通室町西入三丁町 465
【氏名】 宇埜 正美

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府箕面市小野原東 3-4-32 プチメゾン 205号室
【氏名】 黒崎 健

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府箕面市小野原東 5-1-22 エバンスビル 302号
【氏名】 牟田 浩明

【特許出願人】
【識別番号】 801000061
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区本町橋 2番5号 マイドームおおさか内
【氏名又は名称】 財団法人大阪産業振興機構

【代理人】
【識別番号】 100086405
【弁理士】
【氏名又は名称】 河宮 治
【電話番号】 06-6949-1261
【ファクシミリ番号】 06-6949-0361

【選任した代理人】
【識別番号】 100091465
【弁理士】
【氏名又は名称】 石井 久夫
【電話番号】 06-6949-1261
【ファクシミリ番号】 06-6949-0361

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 163028
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0118099

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

遷移元素、ⅠA族元素、ⅡA族元素、ⅢB族元素、ⅣB族元素、ⅤB族元素、またはⅥB族元素からなる群から選択された少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素の酸化物からなることを特徴とする酸化物ナノロッド。

【請求項 2】

遷移元素、ⅠA族元素、ⅡA族元素、ⅢB族元素、ⅣB族元素、ⅤB族元素、またはⅥB族元素からなる群から選択された少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素から選ばれる第1の酸化物と第2の酸化物の積層構造からなるナノロッド。

【請求項 3】

遷移元素、ⅠA族元素、ⅡA族元素、ⅢB族元素、ⅣB族元素、ⅤB族元素、またはⅥB族元素からなる群から選択された少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素から選ばれる酸化物からなり金属微粒子を含むことを特徴とする酸化物ナノロッド。

【請求項 4】

遷移元素、ⅠA族元素、ⅡA族元素、ⅢB族元素、ⅣB族元素、ⅤB族元素、またはⅥB族元素からなる群から選択された少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素から選ばれる第1の酸化物と第2の酸化物の複合酸化物からなることを特徴とする酸化物ナノロッド。

【請求項 5】

遷移元素、ⅠA族元素、ⅡA族元素、ⅢB族元素、ⅣB族元素、ⅤB族元素、またはⅥB族元素からなる群から選択された少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素の酸化物を窒化してなることを特徴とする窒化物ナノロッド。

【請求項 6】

遷移元素、ⅠA族元素、ⅡA族元素、ⅢB族元素、ⅣB族元素、ⅤB族元素、またはⅥB族元素からなる群から選択された少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素の酸化物を還元してなることを特徴とする金属ナノロッド。

【請求項 7】

遷移元素、ⅠA族元素、ⅡA族元素、ⅢB族元素、ⅣB族元素、ⅤB族元素、またはⅥB族元素からなる群から選択された少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素の酸化物を炭化してなることを特徴とする炭化物ナノロッド。

【請求項 8】

ナノロッド長が少なくとも1 μm 以上であることを特徴とする請求項1ないし7記載のナノロッド。

【請求項 9】

ナノロッド長／直径比（アスペクト比）が5以上である請求項1ないし8記載のナノロッド。

【請求項 10】

ナノロッドアレイの下に基盤を配してなることを特徴とする請求項1ないし9記載のナノロッド。

【請求項 11】

酸化物からなり、ナノ構造を有するテンプレートを用意する工程と、目標酸化物の金属元素を含むフッ化物錯体イオンが存在する溶液を調整する工程と、上記酸化物テンプレートを上記溶液に浸漬し、陽極酸化アルミナの溶解反応速度より遷移金属酸化物の析出反応が大きくなるようにし、テンプレートの酸化物を目標酸化物で置換する反応工程と、酸化物ナノロッドアレイを各酸化物ナノロッドに分離する工程とを含むことを特徴とする酸化物ナノロッドの製造方法。

【請求項 12】

前記目標酸化物が、遷移元素、ⅠA族元素、ⅡA族元素、ⅢB族元素、ⅣB族元素、

VB族元素、またはVIB族元素からなる群から選ばれる1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素の酸化物からなる請求項11記載の酸化物ナノロッドの製造方法。

【請求項13】

前記フッ化物錯体イオンが、式 MF_x^{y-} （但し、式中、Mは遷移元素、IA族元素、IIA族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素、またはVIB族元素、xはフッ素原子の数、yは価数）の形で存在する水溶液として調整される請求項11記載の酸化物ナノロッドの製造方法。

【請求項14】

目標酸化物が、上記溶液中でフッ化物錯体イオンの加水分解により形成される水酸化物を経由して形成される請求項11に記載の酸化物ナノロッドの製造方法。

【請求項15】

上記テンプレートの酸化物と目標酸化物との置換反応工程が、テンプレートの酸化物の溶解反応と目標酸化物の析出反応とにより行われ、溶解反応速度より析出反応速度が大きいことを特徴とする請求項11に記載の酸化物ナノロッドの製造方法。

【請求項16】

上記置換反応が大気圧下、0℃から80℃の範囲で行われる請求項11に記載の酸化物ナノロッドの製造方法。

【請求項17】

上記置換反応が大気圧下、20℃から80℃の範囲で行われる請求項11に記載の酸化物ナノロッドの製造方法。

【請求項18】

上記置換反応がフッ素イオン捕捉剤の添加の下に行われる請求項11に記載の酸化物ナノロッドの製造方法。

【請求項19】

上記置換反応が、前後して行われる、少なくとも第1の金属フッ化物錯体イオンを含む溶液で行う第1の置換反応と第2の金属フッ化物錯体イオンを含む溶液で行う第2の置換反応とからなり、少なくとも第1の金属酸化物と第2の金属酸化物の積層した酸化物ナノロッドを製造する方法。

【請求項20】

上記置換反応が、少なくとも第1の金属フッ化物錯体イオンと第2の金属フッ化物錯体イオンを含む溶液で行う置換反応からなり、少なくとも第1の金属と第2の金属の複合酸化物からなることを特徴とする請求項11記載の酸化物ナノロッドの製造方法。

【請求項21】

上記置換反応が、少なくとも1種の金属フッ化物錯体イオンと少なくとも1種の金属微粒子を含む溶液で行う置換反応からなり、金属微粒子を含むことを特徴とする請求項11記載の酸化物ナノロッドの製造方法。

【請求項22】

上記置換反応を光照射、放射線照射、超音波照射のいずれかの適用下で行う請求項11記載の酸化物ナノロッドの製造方法。

【請求項23】

請求項11の方法で製造された酸化物ナノロッドを還元処理して金属ナノロッドとすることを特徴とする金属ナノロッドの製造方法。

【請求項24】

請求項11の方法で製造された酸化物ナノロッドを窒化処理して窒化物ナノロッドとすることを特徴とする窒化物ナノロッドの製造方法。

【請求項25】

請求項11の方法で製造された酸化物ナノロッドを炭化処理して炭化物ナノロッドとすることを特徴とする炭化物ナノロッドの製造方法。

【請求項26】

TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 SiO_2 又はその混合物、もしくはそれらの複合酸化物からなり、少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノロッド長／直径比（アスペクト比）が 5 以上であるそれぞれ分離してなるナノロッドであることを特徴とする母材補強材料用ナノロッド。

【請求項 27】

ZnO 、又は TiO からなり、少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノロッド長／直径比（アスペクト比）が 5 以上である束状に集積してなるナノロッドであることを特徴とする熱電変換材料用ナノロッド。

【請求項 28】

ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、又は ZrO_2 からなり、少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノロッド長／直径比（アスペクト比）が 5 以上であるナノロッドが束状に集積してなり、ナノロッド中にナノ金属を埋め込んでなることを特徴とする熱電変換材料用ナノロッド。

【書類名】明細書

【発明の名称】酸化物ナノロッドおよびその製造方法並びに用途

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化物ナノロッドおよびその製造方法並びに用途に関する。

【背景技術】

【0002】

従来のナノ構造としては、陽極酸化アルミナの微細構造の中に孔壁を伝って TiO_2 等を含むゾルを浸入させ、その後ゾルをゲル化させ、さらに、アルカリ溶液の化学溶液によるエッチングにより陽極酸化アルミナを溶解して形成されるナノロッド（特許文献1）が提案されている。

【特許文献1】特開2003-73859号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかし、この方法では、陽極酸化アルミナの微細構造を転写する方法であるため生産性が悪く、また、ゾルをゲル化させるために高温で長時間加熱する必要がある。さらに、ナノロッドは基盤を有しているためロッドを分離独立した形態で使用することができず、そのため用途に制限があるという問題があった。

そこで、本発明者は、鋭意研究の結果、諸条件により、基板材料である陽極酸化アルミナの溶解反応速度より遷移金属酸化物の析出反応が大きくなるようにすれば、容易にナノロッドが得られることを見出した。さらに、残留アルミナを溶解することにより、束状に集積されたナノロッドアレイを分離独立したナノロッドとすることができることを見出した。

したがって、本発明は下記従来方法のように電解法になじむ酸化アルミニウムに限定されることなく、構造耐性があり、また分離独立したナノロッドを提供することを第1の目的とする。

また、本発明の第2の目的は、従来の転写法とは異なり、各種酸化物のナノロッドを直接製造する方法を提供することにある。

更に、ナノロッドの各種酸化物は各種広い用途に利用可能である。したがって、本発明は酸化物ナノロッドの各種有用な用途を提供することを第3の目的とする。

本明細書において、ナノロッドとは、ナノスケールの円柱状体若しくは棒状体のそれぞれの構造体をいい、ナノロッドアレイとは、上記ナノロッドが束状に集積された状態のものをいう。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、酸化アルミニウムからなるナノ構造体がフッ化物錯体イオンの存在する水溶液中でフッ化物錯体を構成する金属元素の酸化物と置換され、基盤材料である陽極酸化アルミナの溶解反応速度より遷移元素酸化物の析出反応が大きくなるように制御すれば、貫通孔を有するホール状ではなく、円柱形状をしたロッド状に形成されることを見出してなされたもので、遷移元素、IA族元素、IIA族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素、またはVIB族元素からなる群から選択された少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素の酸化物からなる酸化物ナノロッドを提供するものである。

【0005】

ナノロッドを分離した状態で使用することにより、高分子樹脂等への分散材として有用である。アスペクト比を大きくし分離独立した状態で使用すると、分散材の異方性が高まるので、高分子樹脂中にカーボンを分散させた複合材料よりも高強度化を図ることができる。

【0006】

本発明に係る酸化物ナノロッドは、遷移元素、I A族元素、IIA族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素、またはVIB族元素からなる群から選択された少なくとも1種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素から選ばれる第1の酸化物と第2の酸化物の積層構造とすることもできる。

例えば、積層酸化物ナノロッドの具体例としては、 TiO_2 ナノロッドと SnO_2 ナノロッドが積層した積層酸化物ナノロッドが挙げられる。

さらに、酸化物に、金属微粒子を含んだナノロッドとすることもでき、またさらに第1の酸化物と第2の酸化物の複合酸化物からなるナノロッドとすることもできる。

例えば、金属微粒子を分散させたナノロッドの具体例として、Au, Ag, Pt及びCuからなる群から選ばれる少なくとも1種を含んだ TiO_2 ナノロッドが挙げられ、複合酸化物ナノロッドの具体例として $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ナノロッドが挙げられる。

【0007】

本発明に係る酸化物ナノロッドは、後処理により、窒化物ナノロッド、金属ナノロッド、炭化物ナノロッドとすることができる。

熱処理した酸化物ナノロッドでは、それ自体所定の構造強度を有するが、適切な熱処理を施すことで、さらにナノロッドに強度を持たせるとともに、その結晶性を上げ、性能を向上させることができる。窒化物ナノロッド及び炭化物ナノロッドでは、窒化物、炭化物は硬度が高いことからインプリント材料として用いることができる。金属ナノロッドでは、金属は加工性が良いため様々な形状に加工しての利用が可能となる。また、電気伝導性が良いことから、電極用材料として用いることができる。

【0008】

本発明によれば、ナノロッド長が少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上とすることができる。また、ナノロッド長/直径比（アスペクト比）が5以上であるため、各種デバイスの機能材料として有用である。

【0009】

本発明は、酸化物からなり、ナノ構造を有するテンプレートを用意する工程と、目標酸化物の金属元素を含むフッ化物錯体イオンが存在する溶液を調整する工程と、上記酸化物テンプレートを上記溶液に浸漬し、陽極酸化アルミナの溶解反応速度より遷移金属酸化物の析出反応速度を大きくし、テンプレートの酸化物を目標酸化物で置換する反応工程と、酸化物ナノロッドアレイを各酸化物ナノロッドに分離する工程とを含むことを特徴とする酸化物ナノロッドの製造方法にある。

【0010】

本発明に係る酸化物ナノロッドの製造方法においては、反応温度、捕捉剤等を制御することにより、陽極酸化アルミナの溶解反応速度（ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{F}^- + 12\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_3\text{AlF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ ）より遷移金属酸化物の析出反応（ $\text{MF}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MO}_2 + 4\text{HF} + 2\text{F}^-$ ）の速度を大きくし、チューブ状ではなく、ロッド状のナノ構造体を形成させる。ここで、反応温度を高めることにより、また、捕捉剤を多く投与することにより、また捕捉性の良好な捕捉剤に変更することにより、陽極酸化アルミナの溶解反応速度より目的遷移金属酸化物の析出反応速度を大きくし、そのことにより、ロッド状のナノ構造体を得ることができる。しかし、反応温度、捕捉剤の種類若しくは量は、ナノロッドを構成する材料により異なる。例えば、 TiO_2 ナノロッドの場合の作製条件としては、反応温度 20°C 、捕捉剤 H_3BO_3 、反応時間3時間である。

これは、酸化物の析出反応速度を早くすることにより、陽極酸化アルミナの孔中に目的酸化物が詰まってしまうことに起因している。

【0011】

本発明によれば、テンプレートのナノ構造を、フッ化物錯体溶液中への浸漬することによって目標酸化物で置換し、そのことにより目標酸化物のナノロッドを製造することができる。該フッ化物錯体溶液としては、フッ化スズ錯体溶液、フッ化チタン錯体溶液、若しくはフッ化亜鉛錯体であることが好ましいが、これらに限られるというものではない。

さらに、上記の酸化物ナノロッドの製造方法により作製したナノロッドアレイを、それ

ぞれ分離した状態にすることにより酸化物ナノロッドを製造することができる。

このためロッド間に残留している陽極酸化アルミナを溶解する必要がある場合は、目標酸化物に反応せず、残留アルミナに反応する溶液の浸漬が望まれる。

【0012】

前記目標酸化物は、遷移元素、I A 族元素、II A 族元素、IIIB 族元素、IV B 族元素、V B 族元素、または VIB 族元素からなる群から選ばれる 1 種であって、フッ化物錯体イオンを構成可能な金属元素であれば、テンプレートの酸化物と置換することが可能である。水溶液中の上記フッ化物錯体イオンは、 0.1 mmol/l 以上の濃度であると、好ましい置換反応速度を得ることができる。

【0013】

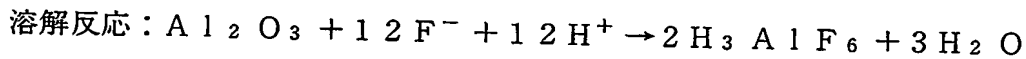
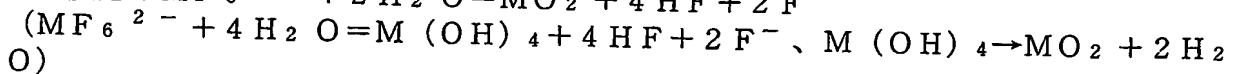
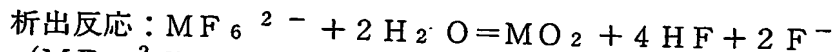
前記フッ化物錯体イオンは、式 MF_x^{y-} (但し、式中、M は遷移元素、I A 族元素、II A 族元素、IIIB 族元素、IV B 族元素、V B 族元素、または VIB 族元素、x はフッ素原子の数、y は価数) の形で存在する水溶液として調整されることが好ましい。

【0014】

上記フッ化物錯体イオン MF_6^{2-} は水溶液中で水酸化物と平衡状態にあり、 Al_2O_3 の溶解に伴い、目標酸化物又はその前駆物質である水酸化物の形成が同時に進行すると思われる。したがって、目標酸化物が、上記溶液中でフッ化物錯体イオンの加水分解により水酸化物を形成する金属元素からなる群から選ばれるのがよい。

【0015】

上記テンプレートのナノ構造層の酸化物と目標酸化物との置換反応工程は、次の反応式で示されるように、テンプレートの酸化物の溶解反応と目標酸化物の析出反応とにより行われるように制御される。



上記置換反応は大気圧下、 0°C から 80°C 、好ましくは 20°C から 80°C の範囲で行われるのが好ましい。 0°C 未満では酸化物の置換反応が充分でなく、特に、 20°C 未満ではナノ構造の酸化物の置換反応速度が充分でなく、 80°C を超えると析出酸化物粒径が不均一で、形状制御が困難となるからである。また、ナノ構造の酸化物の置換反応には上記反応が右方向に進むように、フッ素イオン捕捉剤、例えばホウ酸 (H_3BO_3)、アルミニウム板などを使用することが好ましい。

【0016】

さらに、上記置換反応は、前後して行われる複数の置換反応からなり、少なくとも第 1 の金属フッ化物錯体イオンを含む溶液で第 1 の置換反応を行い、次いで第 2 の金属フッ化物錯体イオンを含む溶液で第 2 の置換反応を行うと、第 1 の金属酸化物と第 2 の金属酸化物の積層した酸化物ナノロッドを製造することができる。

【0017】

上記置換反応が、少なくとも第 1 の金属フッ化物錯体イオンと第 2 の金属フッ化物錯体イオンを含む溶液で行なわれると、少なくとも第 1 の金属と第 2 の金属の複合酸化物からなる酸化物ナノロッドを製造することができる。

【0018】

上記置換反応が、少なくとも 1 種の金属フッ化物錯体イオンと少なくとも 1 種の金属微粒子を含む溶液で行う置換反応からなり、金属微粒子を含む酸化物ナノロッドを製造することができる。

【0019】

本発明に係る置換反応は、光照射、放射線照射、超音波照射のいずれかの適用下で行うことにより置換反応を促進することができる。

ここで、光照射とは、反応時に任意の光を照射し、外部からエネルギーを付与することをいう。それにより反応の促進や結晶方位・結晶性の制御を行うことができる。

また、放射線照射とは、反応時に任意の照射線を照射し、外部からエネルギーを付与することをいう。それにより反応の促進や結晶方位・結晶性の制御を行うことができる。但し、一般的に光照射よりも高エネルギーを付与することができる。

超音波照射とは、反応時に超音波を照射し、外部からエネルギーを付与するとともに攪拌を行うことをいう。それによって、反応の促進や結晶方位・結晶性の制御を行うこと、また、反応に均一性を持たせることができる。

【0020】

フッ化物錯体イオンの存在する水溶液中で、置換反応を起こす典型的な酸化物として、酸化アルミニウムが挙げられる。したがって、本発明では、陽極酸化処理によりナノ構造が形成された酸化アルミニウム（陽極酸化アルミナ）からなるテンプレートを使用するのが好ましいことを見出した。本明細書において、テンプレートとは、本発明に係る方法において用いる、酸化物からなる出発型材であって、最終目的酸化物の形状又は構造によって適宜選択できる形状又は構造をいう。

【0021】

上記テンプレートのナノ構造体としては、図4(a)の概略断面図に示すような基盤101に規則的な孔102が一方の面が広がっている状態であってもよいし、図4(b)の概略断面図に示すようにテンプレートの基盤103の一方の面から他方の面に貫通する孔104が存在する状態であってもよい。

【0022】

上記テンプレートのナノ構造体は、陽極酸化条件である電解液種類、電解液濃度、電解電圧等の条件により調整可能である。たとえば、電解電圧は口径の大きさに比例し、電解電圧5～250Vでは口径10～500nmとなる。また、電解電圧の大きさによって電解液の種類を変えるのがよい。電解電圧5～30Vでは電解液として硫酸を用い、電解電圧30～120Vではシュウ酸を用い、電解電圧120～250Vではリン酸を用いる。

【0023】

本発明の方法で製造された酸化物ナノロッドには種々の後処理をすることができる。例えば、加熱処理することにより酸化物ナノロッドを焼結させ、強度を向上させることができる。また、酸化物ナノロッドを還元処理して金属ナノロッドとすることもできるし、窒化処理して窒化物ナノロッドとすることもできる。

さらにまた、炭化処理して炭化物ナノロッドとすることもできる。

【0024】

ここで、上記加熱処理条件、還元処理条件、窒化処理条件、炭化処理条件としては、以下のようなものである。

加熱処理条件：100Wから500Wにて1分間から30分間、電磁波を照射する。好ましくは、500Wにて10分間である。その後、任意の温度にて焼結する。

還元処理条件：100Wから500Wにて1分間から30分間、電磁波を照射する。好ましくは、500Wにて10分間である。その後、真空中若しくは還元雰囲気中にて焼結する。

窒化処理条件：酸化物ナノロッドを真空中若しくは還元雰囲気下で熱処理することで金属ナノロッドにまで還元した後、窒素ガス若しくはアンモニアガスと高温にて反応させることで窒化物ナノロッドを得る。若しくは、ナノロッドを炭素と混合し、窒素ガス若しくはアンモニアガス中にて高温で反応させる。

炭化処理条件：酸化物ナノロッドを真空中若しくは還元雰囲気下にて熱処理することで金属ナノロッドにまで還元した後、炭素と混合し、高温にて反応させることで炭化物ナノロッドを得る。

【0025】

本発明に係るナノロッドの用途を列挙すれば、次の通りである。

1) TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 SiO_2 又はその混合物、もしくはそれらの複合酸化

物からなり、ナノロッド長が少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノロッド長/直径比（アスペクト比）が5以上であるナノロッドがそれぞれ分離してなることを特徴とする母材補強材料用ナノロッド。

2) ZnO 、又は TiO からなり、ナノロッドが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノロッド長/直径比（アスペクト比）が5以上であるナノロッドであることを特徴とする熱電変換材料用ナノロッド。

3) ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、又は ZrO_2 からなり、ナノロッドが少なくとも $1\mu\text{m}$ 以上の長さを有し、ナノロッド長/直径比（アスペクト比）が5以上であるナノロッドであって、ナノロッド中にナノ金属を埋め込んでなることを特徴とする熱電変換材料用ナノロッド。

【発明の効果】

【0026】

本発明によれば、テンプレートのナノ構造を、一定の水溶液中へ浸漬して、目標酸化物で置換したナノロッドを製造できる。本発明によれば、各種酸化物のナノロッドを製造することができるので、各種デバイスの機能材料として有用なナノロッドを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

(1) ナノロッドの製造方法

本発明は次の工程により実施される。

(1) テンプレートの作成

基盤として用いる陽極酸化アルミナは高純度のアルミニウムを陽極酸化することで得られる。必要であれば、このようにして得られた陽極酸化アルミナに適切な処理を施すことによって、陽極酸化アルミナを貫通孔としてもよい。

(2) フッ化物錯体イオン水溶液の調整

目的となる金属を含むフッ化物錯体溶液を $0.1\text{mol/l} \sim 0.5\text{mol/l}$ の濃度に調整する。代表的な調整方法として以下に3種類の方法を示す。

1) $(\text{NH}_4)_2\text{MF}_6$ （但し、式はMを4価として換算した時の一般式であり、式中Mは遷移元素、IAは族元素、IIA族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素、VIB族元素を示す。）を純水に溶解し、適切な濃度に調整することによりフッ化物錯体イオン水溶液を得る。

2) $\text{NH}_4\text{F}-\text{HF}$ 1.0mol/l に MOOH （但し、式はMを3価として換算した時の一般式で、Mは遷移金属、IAは族元素、IIA族元素、IIIB族元素、IVB族元素、VB族元素、VIB族元素を示す。）若しくは MO_x を溶解し飽和させる。その後、溶液を適切な濃度に希釈することによりフッ化物錯体イオン水溶液を得る。

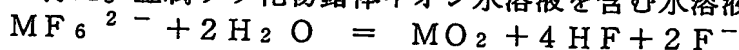
3) 純水に MF_x を溶解し、適切な濃度で調整することによりフッ化物錯体イオン水溶液を得る。

(3) 置換反応

本発明に係る置換技術とは、無機溶液プロセスにおいて、目的とする酸化物の析出反応が起こると同時に、基盤である陽極酸化アルミナの溶解反応が起こる反応であるが、本明細書においては、溶解反応より析出反応を優位としている。

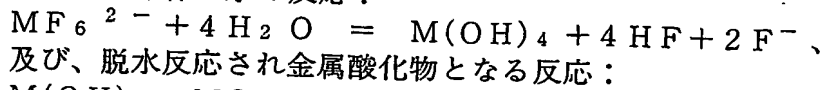
従来の転写技術においては、まず図1に示す陽極酸化アルミナの細孔の中に、 TiO_2 等を含むゾルを充填しそれをゲル化させ、その後陽極酸化アルミナを溶解することによりナノロッドを得ていた。しかし、本発明に係る置換反応によれば、一つの工程で図2に示すようなナノロッドを得ることができる。

図5を用いて説明する。上記フッ化物錯体イオン水溶液に、陽極酸化アルミナを垂直に浸した。そのまま、適切な温度に保ったまま数十分から数時間放置し、酸化物ナノロッドを得た。金属フッ化物錯体イオン水溶液を含む水溶液は

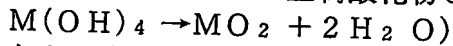


の平衡状態にあり、この式は、

フルオロ錯体と水の反応:

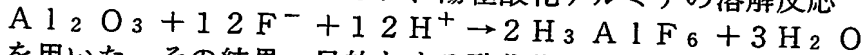


及び、脱水反応され金属酸化物となる反応:



とから構成される。

この平衡を右に進めるために、陽極酸化アルミナの溶解反応



を用いた。その結果、目的とする酸化物でロッド状のナノロッドが束状に集積した構造が得られる(図2)。さらに、基盤の上にアルミニウム層を蒸着させた後にその層の主要面を陽極酸化した基盤付陽極酸化アルミナをテンプレートとして使用して、上記工程を行うことにより、基盤を配した酸化物ナノロッドを得ることもできる(図3)。

(4) 分離工程

基盤を配していないナノロッドアレイの場合、所望の溶液により残留アルミナを溶解することにより、束状に集積されたナノロッドアレイを、分離独立した状態のナノロッドとすることができる。上記溶液としては、最終的に得られた目的の酸化物ナノロッドには反応せず、かつその目的酸化物の周辺に残留している酸化アルミナのみ溶解するものであれば酸性溶液であってもアルカリ溶液であっても良い。好ましい溶液としては、リン酸水溶液である。上記リン酸水溶液の濃度は、好ましくは1~10重量%であり、さらに好ましくは5重量%である。

(5) 後処理

ナノロッドを純水中で数十秒間超音波洗浄した後にアセトン中にて数十秒間超音波洗浄を行う。この処理によってナノロッド表面に析出した析出物を取り除くことができる。

【0028】

(II) 応用例

上記方法により作製されたナノロッドには、以下のような応用例がある。

【0029】

(i) 母材の強度補強材

樹脂中にナノロッドを混合させることにより、ナノロッドは強度補強材として使用することができる。アスペクト比を大きくすると異方性が向上するため樹脂の強度が高まる。

【0030】

(ii) 熱電変換材料

図6に熱電変換材料の模式図を示す。熱電変換材料とは、ゼーベック効果を利用して熱を電気に直接変換する材料である。p型半導体およびn型半導体のそれぞれの両端に温度差をつけることによって、半導体内に電氣的な偏りができ、熱起電力を発生させることができる。

熱電変換材料の性能向上のためには、高い電気伝導率とゼーベック係数並びに低い熱伝導率を同時に併せ持つことが要求される。酸化物ナノロッドのロッド間に金属元素を充填した複合材料が開発できれば、酸化物部分で高いゼーベック係数を、金属部分で高い電気伝導率を得ることができる。酸化物ナノロッドの種類としては、バルク材でも高い性能を示すZnOが理想的であるが、TiO₂等のその他の酸化物についても充填した金属部分で効率的な電気伝導が達成できれば、高い性能を得ることができる。

【実施例1】

【0031】

〔SnO₂ ナノロッドの作成〕

テンプレートとなる陽極酸化アルミナ基板(形状、寸法:13φの円盤、Whatman社製 商品名anodisc)を用意し、他方、H₂Oと(NH₄)₂SnF₆とで0.1mol/lのフッ化スズ錯体溶液を調整し、該溶液に60℃で30分間放置すると、基板の酸化アルミナがSnO₂で置換されたナノロッドアレイが得られた。本実施例においては、捕捉剤を混合していない。図7はそのSEM(走査型電子顕微鏡)写真を示す。その後、残留アルミナを5重量%のリン酸水溶液により溶解することによりSnO₂ナノ

ロッドが得られた。

【実施例2】

【0032】

〔TiO₂ ナノロッドの作成〕

テンプレートとなる陽極酸化アルミナ基板（形状、寸法：13φの円盤、Whatman社製 商品名anodisc）を用意し、他方、H₂Oと(NH₄)₂TiF₆とで0.1mol/lのフッ化チタン錯体溶液を調整し、該溶液に20℃で180分間放置すると、基板の酸化アルミナがTiO₂で置換されたナノロッドが得られた。ここでは、フッ化チタン錯体溶液中に、捕捉剤であるH₂BO₃ 0.1mol/lを混合した。図8はそのSEM（走査型電子顕微鏡）写真を示す。その後、残留アルミナを5重量%のリン酸水溶液により溶解することによりTiO₂ ナノロッドが得られた。

【実施例3】

【0033】

〔TiO₂ ナノロッドの作成〕

テンプレートとなる陽極酸化アルミナ基板（形状、寸法：13φの円盤、Whatman社製 商品名anodisc）を用意し、他方、H₂Oと(NH₄)₂TiF₆とで0.1mol/lのフッ化チタン錯体溶液を調整し、該溶液に60℃で60分間放置すると、基板の酸化アルミナがTiO₂で置換されたナノロッドが得られた。ここでは、フッ化チタン錯体溶液中に、捕捉剤を混合していない。図9はそのSEM（走査型電子顕微鏡）写真を示す。その後、残留アルミナを5重量%のリン酸水溶液により溶解することによりTiO₂ ナノロッドが得られた。

【実施例4】

【0034】

〔ZnO ナノロッドの作成〕

テンプレートとなる陽極酸化アルミナ基板（形状、寸法：13φの円盤、Whatman社製 商品名anodisc）を用意し、他方、H₂OとZnF₂とで0.1mol/lのフッ化亜鉛錯体溶液を調整し、該溶液に25℃で120分間放置すると、基板の酸化アルミナがZnOで置換されたナノロッドが得られた。図10はそのSEM（走査型電子顕微鏡）写真を示す。その後、残留アルミナを5重量%のリン酸水溶液により溶解することによりZnO ナノロッドが得られた。

【実施例5】

【0035】

〔ZrO₂ ナノロッドの作成〕

テンプレートとなる陽極酸化アルミナ基板（形状、寸法：13φの円盤、Whatman社製 商品名anodisc）を用意し、他方、H₂Oと(NH₄)₂ZrF₆とで0.05mol/lのフッ化ジルコン錯体溶液を調整し、該溶液に放置すると、基板の酸化アルミナがZrO₂で置換されたナノロッドが得られた。その後、残留アルミナを5重量%のリン酸水溶液により溶解することによりZrO₂ ナノロッドが得られた。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】 陽極酸化アルミナのナノ構造の概略図である。

【図2】 本発明に係るナノロッドの概略図である。

【図3】 本発明に係る基盤付ナノロッドの概略図である。

【図4】 (a) は一方の面のみに孔を有するテンプレートの概略断面図であり、(b) は貫通孔が存在するテンプレートの概略断面図である。

【図5】 置換反応工程を示す概略図である。

【図6】 本発明に係る酸化亜鉛ナノロッドを熱電変換材料に適用した場合の概念図である。

【図7】 捕捉剤を混合させずに作成されたSnO₂ ナノロッドの走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

【図 8】 捕捉剤を混合させて作成された TiO_2 ナノロッドの走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図 9】 捕捉剤を混合させずに作成された TiO_2 ナノロッドの走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

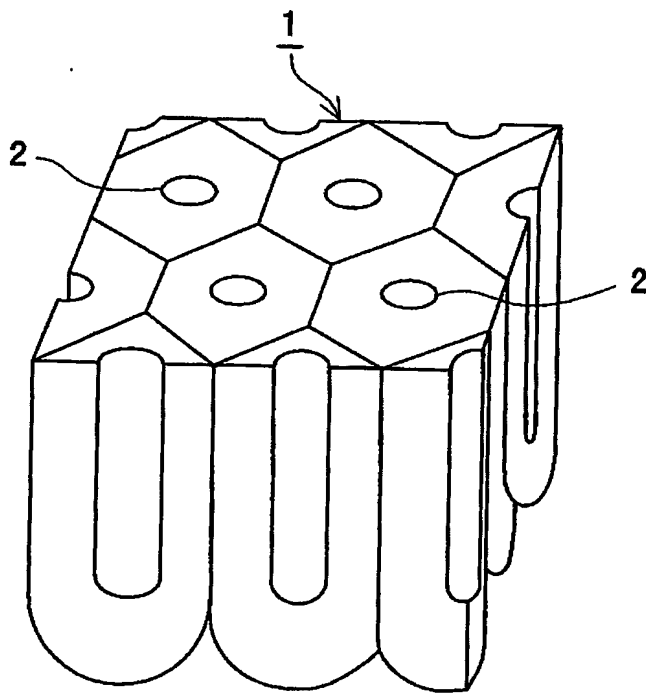
【図 10】 捕捉剤を混合させずに作成された ZnO ナノロッドの走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

【符号の説明】

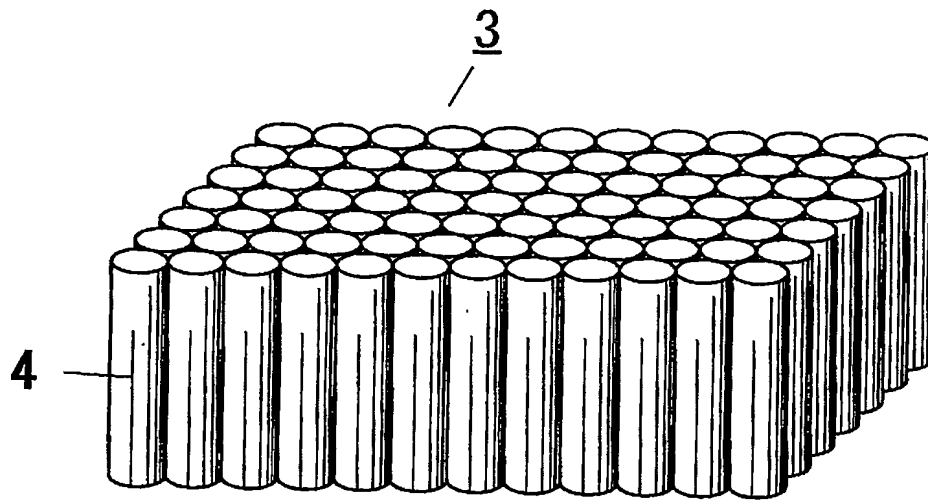
【0037】

- 1、101、103 基盤
- 2、102、104 孔
- 3 酸化物ナノロッドアレイ
- 4 ロッド状体

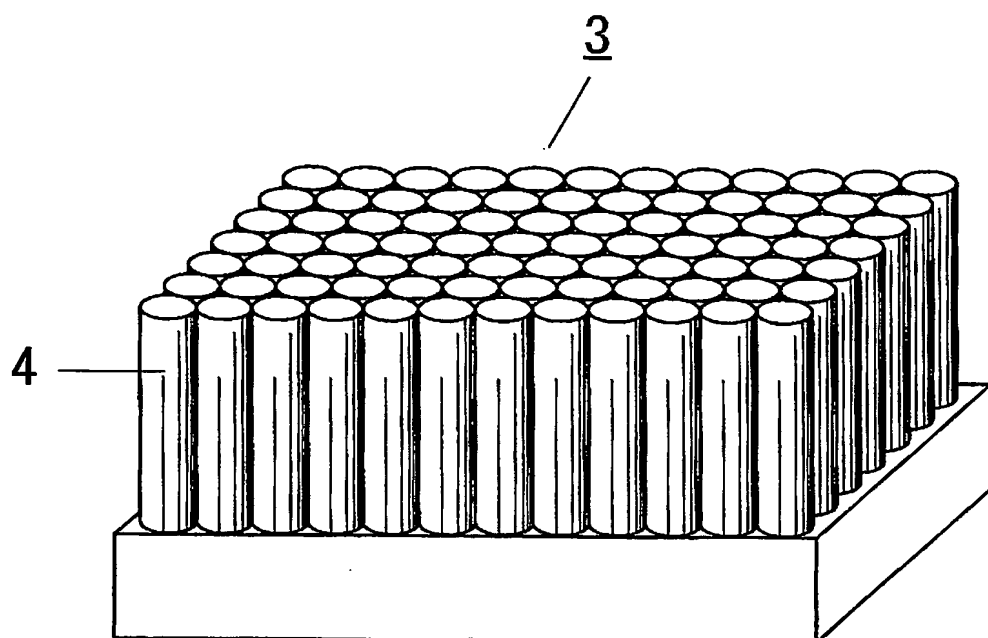
【書類名】 図面
【図 1】



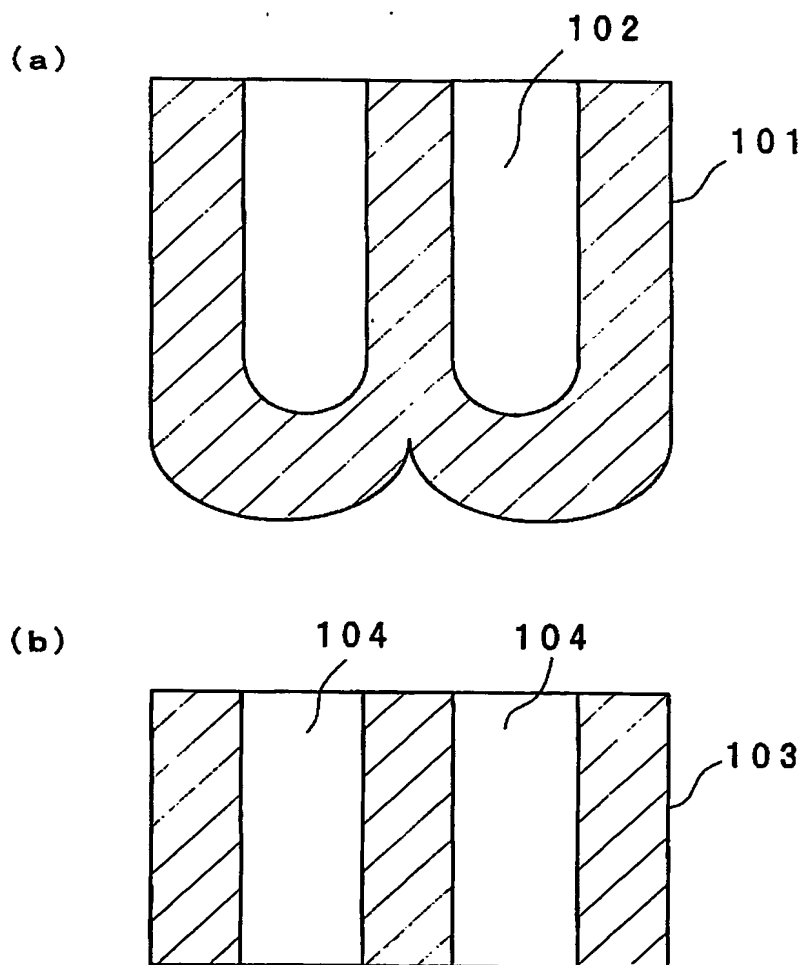
【図 2】



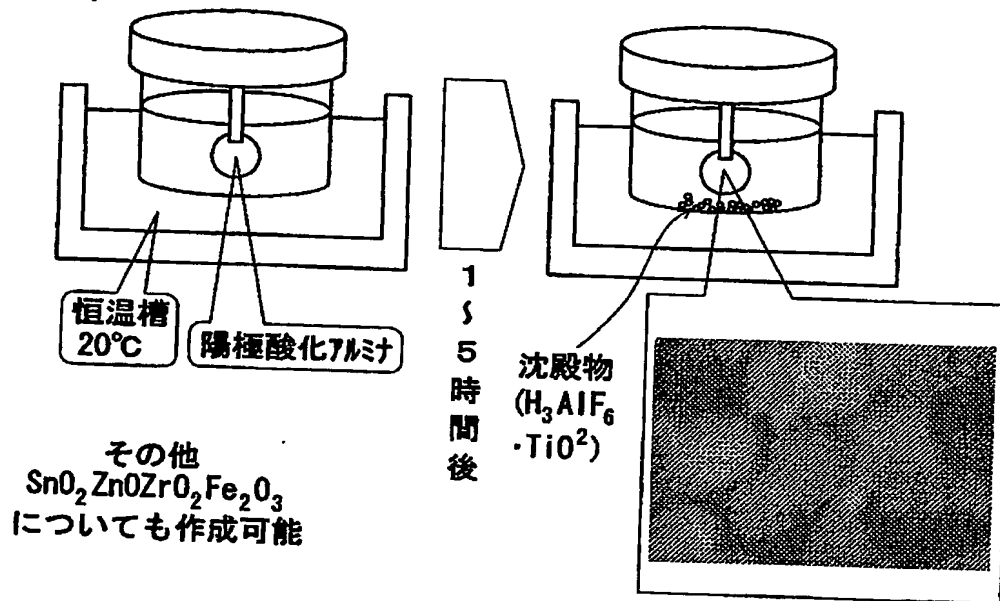
【図 3】



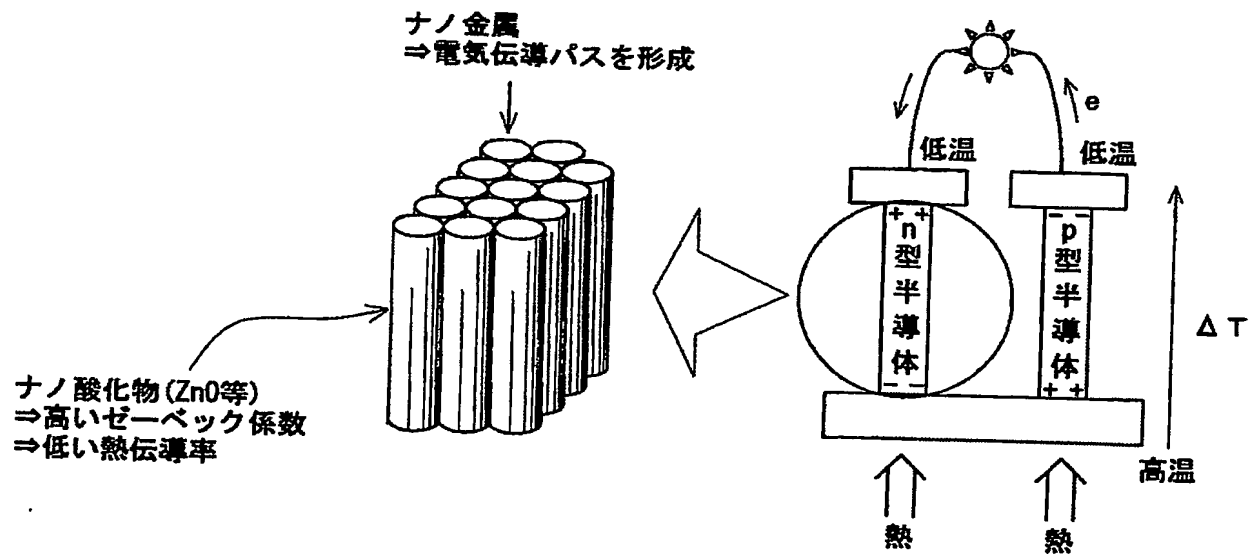
【図 4】



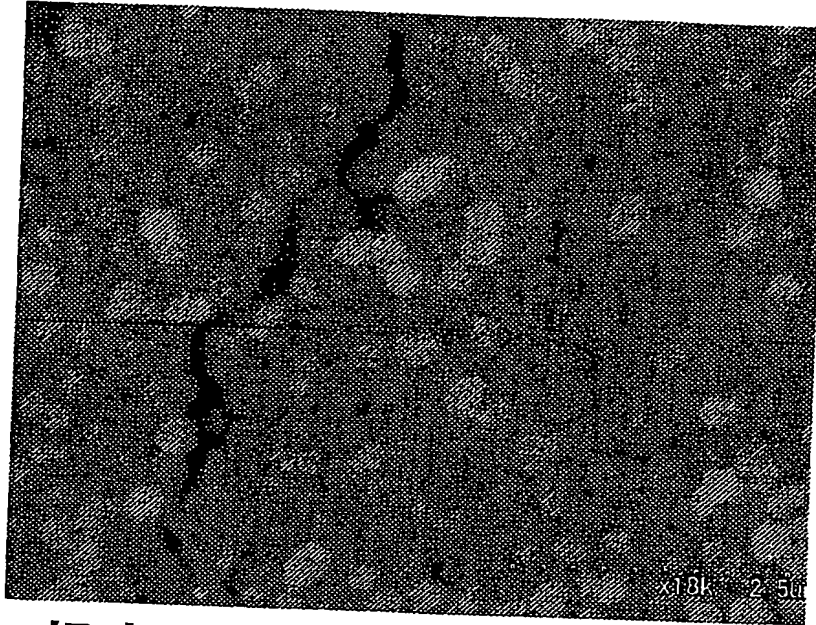
【図5】

酸化物ナノロッドアレイの作成方法(例: TiO_2 の場合) $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$
0.1mol/l

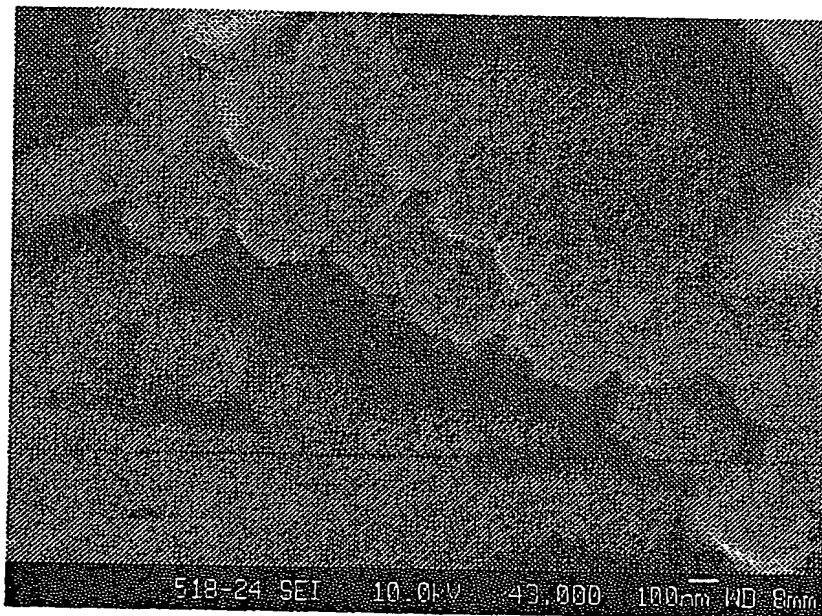
【図6】



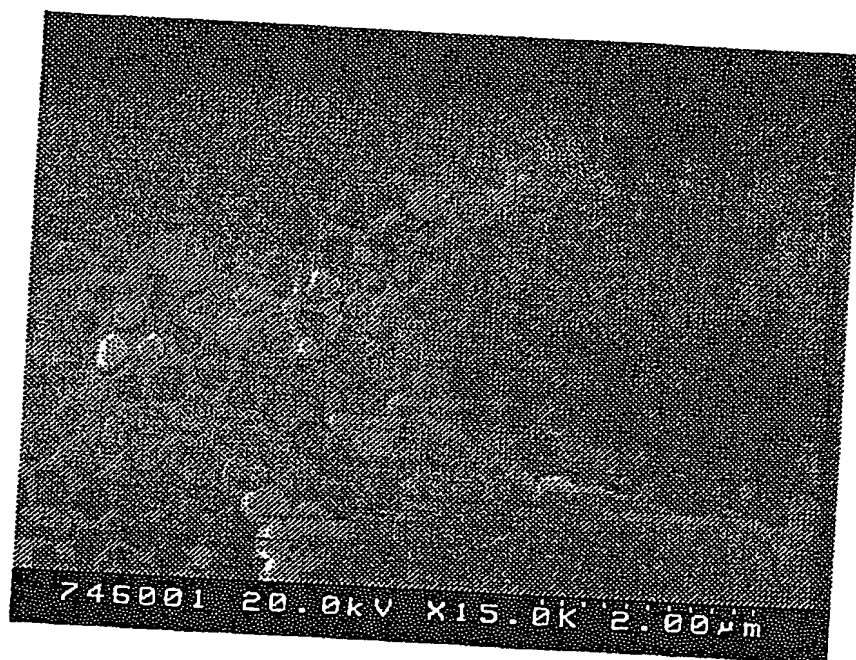
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 目標酸化物を、電解することなく直接所望の酸化物ナノロッドを製造する方法、構造耐性を有するナノロッド及びそのナノロッドの各種有用な用途を提供すること。

【解決手段】 遷移元素、I A 族元素、II A 族元素、IIIB 族元素、IV B 族元素、V B 族元素、または VIB 族元素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であって、目標酸化物の金属元素を含むフッ化物錯体イオンが存在する溶液に、酸化物からなりナノ構造体を有するテンプレートに浸漬し、反応条件を調整することによりテンプレートの酸化物を目標酸化物で置換し、残留しているアルミナを溶解し、分離された状態のナノロッドを得る。

【選択図】 図 2

特願2003-360719

ページ: 1/1

出願人履歴情報

識別番号

[801000061]

1. 変更年月日
[変更理由]
住所
氏名

2001年 9月13日
新規登録
大阪府大阪市中央区本町橋2番5号 マイドームおおさか内
財団法人大阪産業振興機構

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.